

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 août 2005 (25.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/077862 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C06D 5/06,
C06B 45/10

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000282

(22) Date de dépôt international : 9 février 2005 (09.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0401253 10 février 2004 (10.02.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SNPE
MATERIAUX ENERGETIQUES [FR/FR]; 12, Quai
Henri IV, F-75004 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
CHOUNET, Georges [FR/FR]; 11, rue Buffon, F-33110
Le Bouscat (FR). GIRAUD, Eric [FR/FR]; 285, Boulevard
Wilson, F-33200 Bordeaux (FR). THIBIEROZ, Bernard
[FR/FR]; 51, Rue Jean-Baptiste Clément, F-33160 Saint
Medard En Jalles (FR).

(74) Mandataires : LE ROUX, Martine etc.; Cabinet Beau de
Loménie, 158, rue de L'Université, F-75340 Paris Cedex 07
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: GAS-GENERATING PYROTECHNICAL COMPOSITIONS AND PYROTECHNICAL COMPOUNDS FOR AUTO-
MOTIVE SAFETY

(54) Titre : COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES GENERATRICES DE GAZ ET COMPOSES PYROTECHNIQUES, NO-
TAMMENT DESTINES A LA SECURITE AUTOMOBILE

(57) Abstract: The invention relates to a gas-generating pyrotechnical composition and pyrotechnical compounds which can be
obtained from said composition. The compound comprises copper nitrate, guanidine nitrate, a specific additional reducing charge
and/or a specific additional oxidizing charge, in addition to a specific binder.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition pyrotechnique génératrice de gaz et des composés pyrotechniques,
susceptibles d'être obtenus à partir de ladite composition. Ladite composition comprend du nitrate de cuivre, du nitrate de guanidine,
une charge réductrice supplémentaire spécifique et/ou une charge oxydante supplémentaire spécifique, ainsi qu'un liant spécifique.



WO 2005/077862 A2

Compositions pyrotechniques génératrices de gaz et composés pyrotechniques, notamment destinés à la sécurité automobile

La présente invention concerne la génération pyrotechnique de gaz, notamment pour gonfler des coussins de protection utilisés dans les systèmes de protection des occupants d'un véhicule automobile. L'invention concerne plus particulièrement des compositions pyrotechniques générant à des températures acceptables pour la sécurité automobile des gaz propres, dits "froids", riches en azote et non toxiques ainsi que des composés pyrotechniques susceptibles d'être obtenus à partir de telles compositions.

Pour différents besoins pyrotechniques et notamment pour assurer un gonflement correct des coussins de protection, les générateurs pyrotechniques de gaz doivent fournir en des temps extrêmement courts, de l'ordre de trente millisecondes, des gaz propres c'est-à-dire exempts de particules solides susceptibles de constituer des points chauds pouvant endommager la paroi du coussin, et non toxiques c'est-à-dire à faibles teneurs en oxydes d'azote, en oxydes de carbone et en produits chlorés.

Il est connu par le brevet US 5,608,183 des compositions pyrotechniques génératrices de gaz comportant une charge réductrice constituée par le nitrate de guanidine (NG) et une charge oxydante constituée par le nitrate basique de cuivre (BCN) dans des proportions déterminées. Ces compositions sont très intéressantes car elles brûlent à des températures faibles inférieures à 2000 K, ce qui leur permet d'être utilisées dans des générateurs de gaz pour coussin de protection, et car elles permettent d'obtenir lors de leur combustion des rendements gazeux élevés.

Toutefois, comme cela est décrit par exemple dans le brevet US 6,143,102, ces compositions ont des vitesses de combustion faibles, notamment dues à la présence du nitrate de guanidine dans la composition (voir également colonne 3 du brevet US 6,550,808). De plus, on a remarqué que ces compositions s'allument difficilement et qu'elles présentent des températures de combustion très faibles ce qui pénalise fortement leur pouvoir de gonflage (le pouvoir de gonflage est défini par le produit du rendement gazeux de la combustion par sa température de combustion). Dans une utilisation en sécurité automobile pour gonfler un

coussin de protection, il est nécessaire que la température de combustion de la composition reste faible et si possible inférieur à 2200 K. En effet, à des températures inférieures à 2200 K, il est encore possible d'utiliser des coussins de protection dont la paroi interne est non enduite.

5 Financièrement, cela peut s'avérer décisif dans un marché aussi concurrentiel que celui de l'automobile. Toutefois, une température de combustion trop faible pénalise trop fortement le pouvoir de gonflage de la composition.

Il est par ailleurs connu, par les demandes EP 1 279 655 et
10 1 130 008, des procédés pour fabriquer des composés générateurs de gaz. Les listes données, de produits susceptibles de convenir à titre de constituants de ces composés, comme charge réductrice, charge oxydante et additifs, sont longues. Il est décrit, de manière générale, l'obtention de composés monolithiques mono-perforés de faible diamètre.

15 Le but de l'invention est donc de proposer une composition pyrotechnique extrudable (convenant, de manière générale, pour préparer des composés monolithiques mono- ou multi-perforés) susceptible de générer des gaz propres, non toxiques, à des températures faibles, inférieures à 2300 K, permettant son utilisation pour gonfler un coussin de
20 protection non-enduit, qui s'allume facilement et qui présente un pouvoir de gonflage satisfaisant.

Ce but est atteint par une composition pyrotechnique génératrice de gaz comportant une charge oxydante constituée par du nitrate basique de cuivre (BCN), une charge réductrice constituée par le nitrate de
25 guanidine (NG), ainsi qu'un liant, caractérisée en ce qu'elle comporte également :

+ une charge réductrice supplémentaire choisie dans le groupe formé par l'hexogène (RDX), l'octogène (HMX), la pentrite (PETN), le nitrate de triaminoguanidine (TAGN), la nitroguanidine, le 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one
30 (ONTA) et les mono- et bi-tétrazoles ; et/ou, avantageusement et,
+ une charge oxydante supplémentaire qui forme avec le nitrate de guanidine (NG) une solution solide par substitution ; et

en ce que le liant, hydrosoluble, est à base d'un mélange d'au moins une
35 carboxyméthylcellulose de forte masse moléculaire et d'au moins une

carboxyméthylcellulose de faible masse moléculaire, dans un ratio massique compris entre 95/5 et 60/40.

Selon l'invention, le nitrate basique de cuivre (ci-après BCN), de formule $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, est choisi comme oxydant car il présente l'avantage d'être parfaitement stable et, associé avec un réducteur, de brûler en formant des résidus de cuivre facilement filtrables. De plus, le BCN est insoluble dans l'eau ce qui est avantageux lorsque la composition utilise un liant hydrosoluble lui permettant d'être fabriquée par extrusion. Le BCN présente également un rendement gazeux satisfaisant, supérieur à celui de composés comme l'oxyde de cuivre, et une balance en oxygène (dénommé OB pour "Oxygen Balance") relativement élevé de +30%.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le nitrate basique de cuivre (BCN) est à une fraction massique comprise entre 40 et 60 % (très avantageusement entre 50 et 60 %) de la masse totale de la composition.

Selon l'invention, la charge réductrice choisie est le nitrate de guanidine (NG). Le nitrate de guanidine (NG) est un composé organique riche en azote, stable et peu coûteux. En effet, le nitrate de guanidine (NG) présente une très bonne tenue en vieillissement mesurée par le test de 400 heures à 107°C. De plus, la présence du nitrate de guanidine (NG) dans la composition améliore le rendement gazeux de la composition. Le nitrate de guanidine (NG) présente une enthalpie de formation négative ayant également pour effet d'abaisser la température de combustion de la composition.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le nitrate de guanidine (NG) est à une fraction massique comprise entre 20 et 55% (très avantageusement entre 20 et 40 %) de la masse totale de la composition.

La présence de la charge réductrice supplémentaire dans la composition de l'invention permet notamment d'améliorer le rendement gazeux et de faciliter l'allumage de ladite composition, donc de rendre celle-ci plus fiable, et de pouvoir s'affranchir de l'utilisation d'un relais d'allumage. Les relais d'allumage sont des produits chers, l'utilisation d'une composition selon l'invention permet donc de réduire le coût du générateur de gaz.

Selon un mode de réalisation préféré, la charge réductrice supplémentaire choisie est l'hexogène (RDX) ou l'octogène (HMX).

Ladite charge réductrice supplémentaire, lorsqu'elle est présente, l'est généralement à une fraction massique inférieure à 15% par rapport à
5 la masse totale de la composition.

La présence de la charge oxydante supplémentaire spécifique dans la composition de l'invention permet notamment :

- d'améliorer le rendement gazeux ;
- de faciliter l'allumage de ladite composition, et
- 10 - d'améliorer également la vitesse de combustion de ladite composition.

Elle facilite également la mise en œuvre du procédé d'obtention de ladite composition et des composés, à partir de ladite composition.

La charge oxydante supplémentaire, susceptible d'intervenir, n'est donc pas une charge oxydante quelconque. Elle est sélectionnée pour
15 former avec le nitrate de guanidine (NG) une solution solide par substitution.

Ce type de solution solide par substitution (à eutectique) est *per se* connu de l'homme de métier. Les produits chimiques en cause (dans le cas présent, le nitrate de guanidine, d'une part et le second oxydant,
20 d'autre part) doivent présenter : une taille moléculaire proche,

le même type de réseau cristallin, et
la même valence (ou degré d'oxydation).

Les inventeurs ont, de façon tout à fait surprenante, mis en évidence le grand intérêt de ce type de solution, dans le cadre de
25 l'invention. L'impact sur la vitesse de combustion est considérable.

Parmi les nombreux oxydants connus, déjà employés en pyrotechnie, ne conviennent donc, au sein des compositions de l'invention, que ceux qui forment avec le nitrate de guanidine une solution solide par substitution. Conviennent notamment, le perchlorate d'ammonium, le
30 perchlorate de potassium, le nitrate d'ammonium, le nitrate de sodium et le nitrate de potassium. Conviennent tout particulièrement le perchlorate d'ammonium et le perchlorate de potassium. L'intervention du perchlorate d'ammonium est tout particulièrement préconisée. On revient ci-après sur ces oxydants particuliers.

De manière générale, ladite charge oxydante supplémentaire, lorsqu'elle est présente, l'est à une fraction massique inférieure à 15 %, avantageusement inférieure à 10 %, de la masse totale de la composition.

Le perchlorate d'ammonium est un oxydant très fort et présente un
5 très bon rendement gazeux. Son caractère fortement oxydant permet notamment d'accroître la proportion de charge réductrice et donc de nitrate de guanidine (NG) dans la composition, ce dernier ayant lui aussi un très bon rendement gazeux. La présence du perchlorate d'ammonium dans la composition permet, comme la charge réductrice supplémentaire,
10 de faciliter l'allumage de la composition. En sécurité automobile, la quasi-totalité de la composition pyrotechnique doit avoir brûlé, sous une pression de l'ordre de 20 MPa, en 30 à 40 millisecondes pour une utilisation dans un airbag passager ou conducteur ou en 10 millisecondes pour une utilisation dans un airbag latéral. Ces temps de combustion
15 constituent un impératif à respecter dans une composition destinée à la sécurité automobile. Lorsqu'il est présent, le perchlorate d'ammonium joue le rôle de "booster" dans la composition.

De plus, lorsque le produit pyrotechnique obtenu brûle en couches parallèles, la vitesse de combustion V_c répond à la loi suivante : $V_c = a \cdot p^n$
20 dans laquelle a est une constante et n l'exposant de pression. La combustion d'un composé pyrotechnique est avant tout une réaction chimique, elle est donc dépendante de la température. Or, l'utilisation du perchlorate d'ammonium permet de baisser l'exposant de pression, ce qui rend la composition moins dépendante de la pression et donc moins
25 dépendante de la température. Selon l'invention, l'exposant de pression est particulièrement faible, largement inférieur à 0,7, ce qui permet de pouvoir faire fonctionner le composé pyrotechnique à des températures comprises entre -35°C et 85°C. La composition selon l'invention pourra donc être utilisée dans un véhicule automobile.

30 Même si le perchlorate d'ammonium ou le perchlorate de potassium est un oxydant fort et présente des propriétés intéressantes en combustion, son emploi dans une composition conduit à l'obtention de températures de combustion élevées et à la génération de gaz de combustion comportant un taux assez élevé de chlorure d'hydrogène.
35 Pour éviter ces inconvénients, on préconise vivement d'utiliser ces

oxydants, à des taux faibles, généralement inférieurs à 10 %, préférentiellement inférieurs à 10 % (en masse de la composition). Ces valeurs maximales de 15 %, 10 %, ont par ailleurs été indiquées, de manière générale, en référence à l'intervention de tout oxydant supplémentaire convenable.

La composition de l'invention est par ailleurs susceptible de renfermer un oxyde de métal de transition pour catalyser la décomposition de l'oxydant supplémentaire. Cet oxyde de métal de transition peut notamment être un oxyde de fer, de cuivre ou de manganèse, généralement présent à un taux inférieur à 5 % en poids.

On a indiqué que les compositions de l'invention renfermaient une charge réductrice supplémentaire, telle que décrite ci-dessus et/ou une charge oxydante supplémentaire, telle que décrite ci-dessus. Avantageusement, elles renferment une telle charge réductrice supplémentaire et une telle charge oxydante supplémentaire.

Elles sont donc avantageusement du type qui renferment :

- du nitrate basique de cuivre (BCN) et une charge oxydante supplémentaire ; et
- du nitrate de guanidine (NG) et une charge réductrice supplémentaire.

Ces oxydant(s) et réducteur(s) spécifiques interviennent, de façon caractéristique, dans un liant hydrosoluble spécifique. Ledit liant hydrosoluble spécifique est intéressant :

- en ce qu'il est hydrosoluble (Certaines demandes de brevets, comme la demande de brevet n° FR 2 772 370 décrivent l'utilisation d'un liant réducteur réticulé à base de résine silicone ou à base de résine époxy. Le liant est présent dans cette composition à un taux avantageusement compris entre 6 % et 10% du poids total de la composition. Pour pouvoir être obtenue par extrusion avec une extrudeuse bi-vis, une composition doit comporter un taux de liant de l'ordre par exemple de 4 ou 5% de la masse totale de la composition et nécessite l'emploi d'un solvant du liant. Les liants retenus dans cette composition de l'art antérieur imposent l'emploi de solvants organiques ou halogénés. Or l'utilisation de solvants halogénés tels que par exemple le trichloréthylène est réglementée ce qui complique grandement la fabrication d'une telle composition et augmente son coût de fabrication. De même l'emploi de solvants organiques tels

que, par exemple, les solvants de type cétone (acétone, méthyléthylcétone ...) amène à mettre en place des solutions complexes pour maîtriser les émissions de composés organiques volatiles (COV). Le liant hydrosoluble des compositions de l'invention évite d'avoir recours à

5 de tels solvants organiques ou halogénés, lors des étapes de granulation ou d'extrusion intervenant dans les composés pyrotechniques)

- à base d'un mélange d'au moins une carboxyméthylcellulose de forte masse moléculaire et d'au moins une carboxyméthylcellulose de faible masse moléculaire dans un ratio massique compris entre 95/5 et 60/40 ;

10 i.e. en ce qu'il renferme des fibres longues et des fibres courtes, dans le ratio indiqué ci-dessus.

Les notions de forte et faible masses moléculaires sont précisées ci-après. Il s'agit bien évidemment de masses moléculaires moyennes. Par forte masse moléculaire, on entend, dans la présente demande et les

15 revendications annexées, une masse moléculaire moyenne supérieure à 250 000 g/mol, avantageusement supérieure ou égale à 700 000 g/mol. Par faible masse moléculaire, on entend, dans la présente demande et les revendications annexées, une masse moléculaire moyenne inférieure à 100 000 g/mol, généralement très inférieure à 90 000 g/mol. L'homme du

20 métier ne sera aucunement surpris par de telles définitions.

La carboxyméthylcellulose est performante en ce qu'elle présente :

- une bonne tenue au vieillissement, notamment mesurée lors d'un test de vieillissement effectué pendant 400 heures à 107°C ; et

- une balance en oxygène intéressante. Il est connu que dans le domaine

25 de la sécurité automobile, les compositions doivent disposer d'une balance en oxygène (dénommé OB pour « Oxygen Balance ») équilibrée. Par définition, une composition est dite équilibrée en oxygène lorsque la composition comporte suffisamment d'oxygène pour qu'après réaction, les divers composés de la composition se retrouvent sous la forme de CO₂,

30 d'H₂O et de N₂. La balance en oxygène du liant doit être la moins faible possible. La carboxyméthylcellulose présente une balance en oxygène beaucoup plus élevée que la balance en oxygène de liants de type élastomérique.

La carboxyméthylcellulose, mélange de fibres courtes et de fibres

35 longues, tel que défini ci-dessus, est particulièrement performante en

référence aux opérations de granulation, compression et extrusion et se montre donc parfaitement adaptée pour le conditionnement de la composition sous forme de pastilles, de disques ou de blocs monolithiques, mono- ou même multi-perforés. Le mélange de fibres

5 courtes et de fibres longues permet d'obtenir :

- en solution, dans un minimum d'eau, un gel pompable et dosable en continu, acceptant un fort taux de charges solides, et
- un produit extrudé, qui ne se déforme pas sous l'action de son propre poids.

10 Le liant hydrosoluble spécifique, tel que précisé ci-dessus, est généralement présent, au sein des compositions de l'invention, à une fraction massique comprise entre 2 et 15 % de la masse totale de la composition. Au delà de 15 %, son influence est susceptible d'être dommageable sur la balance en oxygène de la composition.

15 La spécificité du liant des compositions de l'invention a permis d'obtenir par extrusion en continu, à l'aide d'une extrudeuse continue de type bi-vis, des composés, sous une géométrie décrite dans la profession comme bloc (ou grain) monolithique à mono- ou multi-perforations, d'un diamètre extérieur variant de quelques millimètres à une vingtaine de
20 millimètres. Le nombre de perforations peut varier de 1 à 19, pour des perforations de 0,5 à 1,5 mm de diamètre.

La composition de l'invention peut par ailleurs comprendre des additifs et notamment des additifs jouant le rôle de catalyseurs de combustion ou d'agents de piégeage des particules solides émises lors de
25 la combustion. Lesdits agents permettent de piéger des particules solides émises lors de la combustion de manière à créer des résidus d'une taille suffisamment importante pour pouvoir être filtrées. Des additifs bien connus dans le domaine des compositions pour sécurité automobile comme par exemple l'alumine ou la silice peuvent être ajoutées dans la
30 composition selon l'invention.

Selon un deuxième objet, la présente invention concerne des composés susceptibles d'être obtenus à partir des compositions pyrotechniques décrites ci-dessus.

Selon une première variante, des composés pyrotechniques ayant une composition telle que décrite ci-dessus sont fabriqués et mis en forme par un procédé de pastillage ou de compression de disques.

5 Selon une seconde variante, des composés pyrotechniques ayant une composition telle que décrite ci-dessus sont fabriqués et mis en forme par un procédé d'extrusion.

Selon l'invention, des composés pyrotechniques ayant une composition selon l'invention peuvent être fabriqués à cadence élevée par compression de disques ou par pastillage.

10 Avant l'opération de pastillage, une étape de préparation de la poudre doit être mise en oeuvre. Cette étape ne se réduit pas à un simple mélange à sec des différents constituants. En effet, pour pouvoir mettre en oeuvre l'opération de pastillage, il est nécessaire d'obtenir une poudre qui s'écoule bien. Cette étape de préparation est une opération de
15 granulation consistant à partir des différentes matières entrant dans la constitution de la composition selon l'invention et présentes sous forme pulvérulente à faire des grains à granulométrie plus élevée de l'ordre de quelques centaines de microns. Une fois cette poudre obtenue, l'opération de pastillage peut être mise en oeuvre.

20 Ces procédés de pastillage ou de compression sont *per se* connus de l'homme du métier.

Selon l'invention, des composés pyrotechniques ayant une composition selon l'invention peuvent également être obtenus par extrusion. L'extrusion est rendue possible, voire optimisée, de par la
25 présence de la carboxyméthylcellulose additionnée d'eau. Dans l'hypothèse où du perchlorate d'ammonium ou de potassium intervient, on veillera à incorporer une faible quantité d'eau de manière à éviter la solubilisation dudit perchlorate. Le procédé d'obtention des composés pyrotechniques par extrusion comprend avantageusement une étape
30 d'alimentation en continu d'un appareil de malaxage et d'extrusion, comme par exemple une extrudeuse bi-vis, d'une part avec la(les) charge(s) oxydante(s) (BCN et éventuellement la charge oxydante supplémentaire) et d'autre part avec la (les) charge(s) réductrice(s) (NG et éventuellement la charge réductrice supplémentaire) prémélangée(s) avec
35 le liant utilisé (le liant spécifique utilisé). Après malaxage, à l'aide de

l'extrudeuse, on extrude un jonc profilé qui est durci en étuve puis découpé à la longueur voulue, par exemple pour former des granulats. La découpe peut aussi être réalisée, dans certains cas où les exigences géométriques sont moindres, avant le durcissement en étuve. Les

5 composés monolithiques obtenus peuvent être mono- ou multi-perforés. La spécificité du liant (mélange de fibres courtes et de fibres longues) permet d'obtenir de tels composés multi-perforés.

Le tableau 1 présenté ci-après montre quelques exemples de

10 formulation de compositions selon l'invention. Les pourcentages indiqués sont des pourcentages en masse.

[14]

Tableau 1

C* Ex.**	CMC-Na	BCN	NG	RDX	HMX	ONTA	O. M.	NH ₄ ClO ₄	NaNO ₃	KClO ₄
Ref	3.6	52.4	41				3			
1	8	59.6	22.4		10					
2	3.6	43.1	42.7				3	7.6		
3	2	53.4	39.6	5						
4	2	52.4	30.6	15						
5	4	50.8	30.2	10				5		
6	4	54.1	38.9					3		
7	8	60.3	21.7			10				
8	4	52	34	5						5
9	4	58.9	27.1	10						
10	2	46.2	36.8	12.3			2.7			
11	4	42	43.9				2.7	4.3	3.1	

C* : Constituants

Ex.** : Exemples

Dans ce tableau, les abréviations suivantes ont été employées :

- CMC-Na = Carboxyméthylcellulose de sodium (quantité exprimée en pourcents). Le liant utilisé est un mélange de CMC-Na de forte masse moléculaire moyenne : $M_w \approx 700\,000$ g/mol (BLANOSE® de AQUALON HERCULES - grade 7H -) et de CMC-Na de faible masse moléculaire moyenne : $M_w \ll 90\,000$ g/mol (BLANOSE® de AQUALON HERCULES - grade 12UL -). Les mélanges en cause sont généralement des mélanges 85/15 (ratio massique : CMC-Na forte masse moléculaire/CMC-Na faible masse moléculaire).
- BCN = Nitrate Basique de Cuivre (quantité exprimée en pourcents)
- NG = Nitrate de Guanidine (quantité exprimée en pourcents)
- RDX = Hexogène (quantité exprimée en pourcents)
- HMX = Octogène (Quantité exprimée en pourcents)
- ONTA = 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (quantité exprimée en pourcents)
- O.M. = Oxyde Métallique (quantité exprimée en pourcents) comme SiO_2 ou Al_2O_3 utilisés notamment comme catalyseur balistique et/ou agent de piégeage de particules.

Pour des compositions selon le tableau 1 ci-dessus, on obtient les résultats théoriques présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Ex.	B.O. (%)	Rdt (mol/100g)	Tc (K)
Ref	-2.2	2.65	1819
1	-2	2.43	2031
2	-2.2	2.85	2001
3	-1	2.70	1962
4	-1	2.65	2205
5	-0.5	2.65	2156
6	-0.5	2.65	1873
7	-2	2.38	1920
8	+0.5	2.52	1959
9	+0.5	2.44	1987
10	-3.5	2.80	2178
11	-3	2.84	1959

B.O. = Balance en Oxygène (indiquée en pourcents)

Rdt. = Rendement gazeux (indiqué en moles par kg de composition brûlée)

Tc = Température de combustion (en K)

5

Il ressort du tableau 2 ci-dessus, qu'à réglage en Balance en Oxygène (BO) équivalent, les nouvelles formulations proposées permettent un gain au niveau du rendement gazeux et/ou en température de combustion, ce qui se traduit par un volume de gaz plus important
 10 obtenu pour une même masse de propergol. De même, comme le montrent ces exemples, il est aussi possible d'ajuster la BO de ces compositions pour l'adapter aux besoins de chaque application. Les bonnes performances de ces compositions sont confirmées par les résultats en enceinte manométriques (tableau 4 ci-après).

15

Le tableau 3 ci-après présente les résultats obtenus pour un tir dans un tank de 60 litres de 30 grammes d'une composition suivant différents exemples du tableau 1.

20

Tableau 3

Ex.	Tall18 (ms)	Tt0.9 (ms)	P _{max tank} (MPa)
Ref	3.1	46	0.18
2	2.5	38	0.21
4	2.4	40	0.23

Tall18 = temps pour atteindre la pression de 18 MPa dans la chambre générateur utilisée pour les essais.

25 Tt0.9 = délai séparant l'instant de mise à feu de l'instant auquel la pression tank est égale à 90% de la pression maximale dans le tank.

Pour des tirs en enceinte manométrique, on obtient les résultats présentés dans le tableau 4 ci-dessous :

30

Tableau 4

Ex.	Vc (20 MPa) en mm/s	Exposant de pression
Ref	14.2	0.5 (11-24 MPa)
2	22	0.7 (16-37 MPa)
10	18	0.3 (15-35 MPa)
11	22	1 (15-35 MPa)

Vc = Vitesse de combustion

5

Dans l'exemple de référence ci-dessus, l'allumage de la composition est réalisé avec 140 mg de poudre TiPP (poudre à base d'hydruure de titane et de perchlorate de potassium) ainsi qu'avec 450 mg de charge relais. En revanche, pour les compositions des exemples 2, 10 et 11, l'allumage est réalisé avec seulement 140 mg de poudre TiPP. Cela montre que la présence du perchlorate d'ammonium ou du RDX dans les compositions permet d'améliorer grandement l'allumage et de s'affranchir du relais d'allumage.

10

REVENDEICATIONS

1. Composition pyrotechnique génératrice de gaz comportant une charge oxydante constituée par du nitrate basique de cuivre (BCN), une charge
5 réductrice constituée par le nitrate de guanidine (NG), ainsi qu'un liant, caractérisée en ce qu'elle comporte également :
+ une charge réductrice supplémentaire choisie dans le groupe formé par l'hexogène (RDX), l'octogène (HMX), la pentrite (PETN), le nitrate de triaminoguanidine (TAGN), la nitroguanidine, le 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one
10 (ONTA) et les mono- et bi-tétrazoles ; et/ou, avantageusement et
+ une charge oxydante supplémentaire qui forme avec le nitrate de guanidine (NG) une solution solide par substitution ; et
en ce que le liant, hydrosoluble, est à base d'un mélange d'au moins une carboxyméthylcellulose de forte masse moléculaire et d'au
15 moins une carboxyméthylcellulose de faible masse moléculaire dans un ratio massique compris entre 95/5 et 60/40.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le nitrate basique de cuivre (BCN) est à une fraction massique comprise entre 50 et
20 60 % de la masse totale de la composition.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le nitrate de guanidine (NG) est à une fraction massique comprise entre 20
25 et 40 % de la masse totale de la composition.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la charge réductrice supplémentaire présente est l'hexogène ou l'octogène.
- 30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la charge réductrice supplémentaire est présente à une fraction massique inférieure à 15 % par rapport à la masse totale de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la charge oxydante supplémentaire présente est choisie dans le groupe formé par le perchlorate d'ammonium, le perchlorate de potassium, le nitrate d'ammonium, le nitrate de sodium et le nitrate de potassium.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la charge oxydante supplémentaire présente est choisie dans le groupe formé par le perchlorate d'ammonium et le perchlorate de potassium; en ce que ladite charge oxydante supplémentaire consiste avantageusement en du perchlorate d'ammonium.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la charge oxydante supplémentaire est présente à une fraction massique inférieure à 15 % de la masse totale de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le liant est présent à une fraction massique comprise entre 2 et 15 % de la masse totale de la composition.

10. Composés pyrotechniques, susceptibles d'être obtenus à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Composés pyrotechniques selon la revendication 10, fabriqués et mis en forme par un procédé de pastillage ou de compression de disques.

12. Composés pyrotechniques selon la revendication 10, fabriqués et mis en forme par un procédé d'extrusion.

13. Composés pyrotechniques selon l'une des revendications 10 ou 12, de type monolithique, mono- ou multi- perforés.